

## Miroslaw SZUKIEWICZ

e-mail: ichms@prz.edu.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów

## Analiza rozwiązań modelu dyfuzji z reakcją chemiczną w ziarnie katalizatora w obecności martwej strefy i wielokrotnych stanów stacjonarnych

### Wstęp

Terminy *wielokrotne stany stacjonarne* (WSS) i *martwa strefa* pojawiają się w opisie reakcji katalitycznych już w klasycznej pracy *Arisa* [1975].

Pierwszemu z tych zagadnień poświęcono znacznie więcej uwagi w literaturze. Dla procesów izotermicznych raportował je *Aris*, ale jedynie w odniesieniu do reakcji opisywanych kinetyką typu *Langmuira-Hinshelwooda*. Inne prace dotyczyły głównie reakcji nieizotermicznych, a pierwsze z nich pojawiły się już w latach 80. ubiegłego wieku [Hu i in., 1985a,b]. Cytowane prace dotyczą reakcji nieizotermicznych o prostej kinetyce i pokazują, że już w tak prostych układach może pojawiać się nawet do 5 stanów stacjonarnych.

Drugie z tych zagadnień było zdecydowanie rzadziej omawiane. *Temkin* [1982] twórca terminu *martwa strefa* i wspominany już *Aris* zasygnalizowali, że dla równania kinetycznego typu potęgowego, w określonych warunkach tj.  $-1 < n < 1$  oraz dla modułu *Thielego* większego od pewnej wartości krytycznej  $\Phi_c$  (tzn. takiej dla której stężenie w centrum ziarna spada do zera) [Król i Szukiewicz, 2013], dla zachowania poprawności modelu matematycznego muszą zostać zmienione warunki graniczne. Pojawianie się martwej strefy i profile stężenia dla reakcji z kinetyką typu potęgowego dla  $-1 < n < 1$  dyskutowali *Garcia-Ochoa* i *Romero* [1988], *York* i in. [2011].

W literaturze brak jest nawet informacji czy martwa strefa pojawi się w ziarnie gdy  $n \leq -1$ . Nie ma też informacji na temat warunków pojawiania się martwej strefy dla dowolnego typu równań kinetycznych. Właściwie nie ma też opublikowanych informacji o możliwości współistnienia WSS i martwych stref w ziarnie w określonym zakresie zmian parametrów modelu. Ten brak częściowo tłumaczą trudności w uzyskaniu rozwiązania analitycznego czy nawet numerycznego (brak jest raportowanych metod numerycznych rozwiązania zagadnienia martwej strefy; oczywiście możliwe jest wykorzystanie metody prób i błędów).

Pojawienie się w literaturze rozwiązania analitycznego [Magyari, 2008] dla problemu dyfuzji z reakcją (ale, co należy podkreślić, bez martwej strefy) o kinetyce potęgowej dla  $n \geq -1$  stworzyło szansę na przeprowadzenie szczegółowej analizy pracy ziarna katalizatora w całym zakresie zmian parametrów modelu, oczywiście pod warunkiem uzupełnienia dostępnych rozwiązań modelu w zakresie dotychczas nie rozpatrywanych.

W niniejszej pracy przedstawiono rozwiązania analityczne uzupełniające wymienione rozwiązania i przeanalizowano je otrzymując spójny i zgodny z teorią procesu obraz pracy ziarna katalizatora i przez to uzupełniając niektóre z wymienionych luk w teorii. Otrzymane rozwiązanie jest istotne także dlatego, że badany układ dyfuzyjno-reakcyjny jest najprostszym nieliniowym modelem procesu a występują w nim wszystkie zjawiska raportowane wcześniej, generalnie dla bardziej złożonych układów, co oznacza, że w przypadku każdego nieliniowego modelu omawianego procesu należy brać pod uwagę możliwość ich występowania.

### Modele matematyczne

Model matematyczny izotermicznej, nieodwracalnej reakcji o równaniu kinetycznym dowolnego typu dla ziarna o kształcie płaskiej płyty przedstawia równanie

$$\frac{d^2c}{dx^2} - \Phi^2 f(c) = 0 \quad (1)$$

Przy braku martwej strefy warunki brzegowe opisuje równanie

$$\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad c(1) = 1 \quad (2)$$

a w przeciwnym razie równanie

$$\left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad c(x_0) = 0 \quad c(1) = 1 \quad (3)$$

gdzie:

- $c$  – bezwymiarowe stężenie [-]
- $x$  – bezwymiarowa odległość w ziarnie [-]
- $x_0$  – granica martwej strefy
- $\Phi$  – moduł *Thielego* [-]

### Rozwiązania analityczne przy braku martwej strefy

Rozwiązanie dla  $n > -1$  podaje *Magyari* [2008]:

$$x = \frac{1}{\Phi} \sqrt{\frac{2}{(n+1)c_0^{n+1}} \left(\frac{c}{c_0}\right)^{-n} \sqrt{\left(\frac{c}{c_0}\right)^{n+1} - 1}} \times \times F\left[1, 1 - \frac{1}{n+1}, \frac{3}{2}, 1 - \left(\frac{c}{c_0}\right)^{-n-1}\right] \quad (4)$$

gdzie:

$F$  – szereg hipergeometryczny *Gausa*

Występujące we wzorze  $c_0$  będące stężeniem w centrum ziarna oblicza się z równania

$$\frac{1}{\Phi} \sqrt{\frac{2}{n+1} (1 - c_0^{n+1})} F\left[1, 1 - \frac{1}{n+1}, \frac{3}{2}, 1 - c_0^{n+1}\right] = 1 \quad (5)$$

Warto zauważyć, że gdy  $c_0 = 0$  to wartość modułu *Thielego* osiąga wartość krytyczną, czyli  $\Phi = \Phi_c$

Rozwiązanie (4) obowiązuje również dla  $n = 0$  i  $n = 1$ . W tych szczególnych przypadkach szereg hipergeometryczny można przekształcić do dobrze znanej z podręczników postaci rozwiązania.

*Magyari* [2008] podaje również rozwiązanie dla  $n = -1$

$$x = \frac{c_0}{i\Phi} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \operatorname{erf}\left(i \sqrt{\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)}\right) \quad (6)$$

występujące we wzorze  $c_0$  oblicza się z równania

$$\frac{c_0}{i\Phi} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \operatorname{erf}\left(i \sqrt{\ln\left(\frac{1}{c_0}\right)}\right) = 1 \quad (7)$$

W cytowanej pracy nie były dyskutowane rozwiązania dla  $n < -1$ . Łątwo zauważyć, że w równaniach (4) i (5) pojawiają się wówczas ujemne wartości pod symbolem pierwiastkowania. Jednak można uzyskać wyniki również i w tym przypadku – należy wyprowadzać rozwiązanie w taki sposób, by uniknąć pojawienia się liczb urojonych. I tak dla  $n < -1$  uzyskuje się

$$x = \frac{1}{\Phi} \sqrt{\frac{-2}{(n+1)c_0^{n+1}}} c \sqrt{1 - \left(\frac{c}{c_0}\right)^{n+1}} \times \times F\left[1, \frac{1}{2} + \frac{1}{n+1}, \frac{3}{2}, 1 - \left(\frac{c}{c_0}\right)^{n+1}\right] \quad (8)$$

a występujące we wzorze  $c_0$  oblicza się z równania

$$\frac{1}{\Phi} \sqrt{\frac{-2(1 - c_0^{-n-1})}{(n+1)c_0^{n+1}}} F\left[1, \frac{1}{2} + \frac{1}{n+1}, \frac{3}{2}, 1 - c_0^{-n-1}\right] = 1 \quad (9)$$

W cytowanej pracy nie podano wyrażeń określających wartość współczynnika efektywności. Uzupełniając ten brak proponuje się w niniejszej pracy następujące wzory do wyznaczenia tego ważnego współczynnika:

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \sqrt{\frac{2}{(n+1)} (1 - c_0^{n+1})} \quad n \neq -1 \quad (10)$$

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \sqrt{-2 \ln(c_0)} \quad n = -1 \quad (11)$$

gdzie:

$\eta$  – współczynnik efektywności [-]

### Rozwiązania analityczne w obecności martwej strefy

Rozwiązanie dla  $1 > n > -1$  podaje York i in. [2011] (pominięto obszar dla  $n \geq 1$ , gdyż wówczas martwa strefa nie pojawia się)

$$c = \left[ 1 - \Phi \sqrt{\frac{(1-n)^2}{2(n+1)}} (1-x) \right]^{1-n} \quad (12)$$

Współczynnik efektywności i krytyczną wartość modułu Thielego  $\Phi_c$  oblicza się odpowiednio ze wzorów

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \sqrt{\frac{2}{(n+1)}} \quad \text{oraz} \quad \Phi_c = \sqrt{\frac{2(n+1)}{(1-n)^2}} \quad (13)$$

Łatwo zauważyć, że dla  $n < -1$  w równ. (12) - (13) pojawiają się wówczas ujemne wartości pod symbolem pierwiastkowania. W omawianej pracy użyto innego sposobu całkowania niż w pracy [Magyari, 2008], ale zastosowanie tego ostatniego sposobu daje taki sam rezultat. Jest to o tyle istotne, że całkowanie tym sposobem, po uwzględnieniu warunków granicznych dla początku martwej strefy (3), prowadzi do następującego równania:

$$\frac{dc}{dx} = \sqrt{\frac{2\Phi^2}{n+1}} c^{n+1} \quad (14)$$

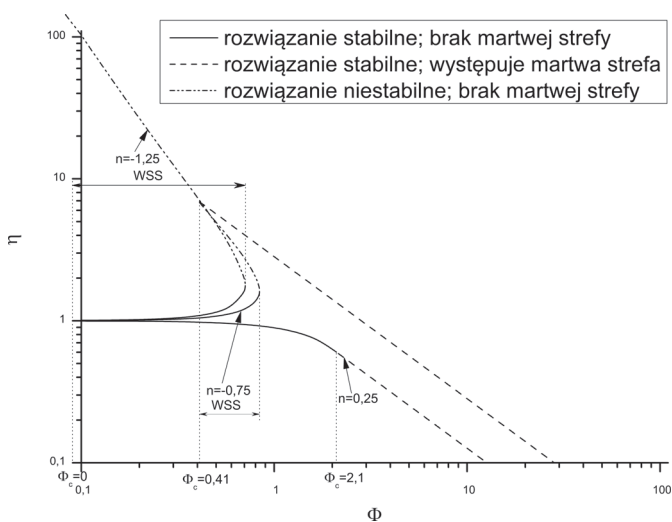
Łatwo zauważyć, że dla  $n \leq -1$  prawa strona równ. (14) przybiera nieskończenie wielką wartość, gdy  $c = 0$ . W takim przypadku należy rozważyć równanie

$$\frac{dx}{dc} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\Phi^2}{n+1}} c^{n+1}} \quad (15)$$

Można sprawdzić, że prawa strona równ. (15) jest równa 0 dla  $c = 0$ . Zatem równanie to spełnia założenia twierdzenia Picarda, czyli istnieje jedyne rozwiązanie tego równania i jak łatwo sprawdzić jest to funkcja tożsamościowo równa 0. To jedyne rozwiązanie nie spełnia jednak trzeciego z warunków podanych w równ. (3), więc należy przyjąć, że dla  $n \leq -1$  zagadnienie martwej strefy nie ma rozwiązania; nie mniej jednak otrzymane wyniki mają istotne znaczenie fizyczne. Przedyskutowane to zostanie poniżej.

### Dyskusja wyników

Uzyskane wyniki zależne są jakościowo od wartości wykładnika potęgowego  $n$  w równaniu kinetycznym i tak zostaną one przeanalizowane. Przykładowe wyniki ilustrujące przedstawioną poniżej analizę pracy ziarna katalizatora przedstawiono na rys. 1. We wszystkich przypadkach można zauważyć, że wyznaczone wartości współczynnika efektywności tworzą ciągłą i gładką krzywą, czyli zgodną z obserwacjami fizycznymi.



Rys. 1. Współczynnik efektywności w funkcji modułu Thielego

Dla  $n \geq 1$  stężenie reagenta w ziarnie jest zawsze większe od 0. Może przyjmować wartości bardzo bliskie zeru dla dużych wartości modułu Thielego, ale jest zawsze dodatnie. Martwa strefa w ziarnie nie pojawia się. Rozwiązania z tego obszaru były wielokrotnie dyskutowane w literaturze i nie będą tu prezentowane.

Dla  $0 \leq n < 1$  stężenie reagenta w centrum ziarna katalizatora dla krytycznej wartości modułu Thielego spada do zera. Rozwiązanie jest jakościowo zgodne z uzyskiwanym dla  $n \geq 1$ , ale opisywane dwoma różnymi równaniami: równ. (4) dla  $\Phi \leq \Phi_c$  oraz równ. (12) dla  $\Phi > \Phi_c$ . Należy podkreślić, że w tym ostatnim przypadku stężenie w centrum ziarna i w pewnej odległości od niego (z góry nieznanej) osiąga wartość dokładnie równą zeru – w odróżnieniu od sytuacji przedstawionej w poprzednim akapicie.

Dla  $-1 < n < 0$  pojawia się istotna różnica jakościowa w stosunku do poprzednio omawianych przypadków. Dla pewnego zakresu wartości  $\Phi > \Phi_c$  obydwa modele dają realne wyniki. Jest to obszar występowania WSS. Pojawiają się trzy rozwiązania: dolny stan stabilny i niestabilny określane są przez model obowiązujący przy braku martwej strefy, zaś górny stan stabilny – przez model uwzględniający martwą strefę. W miarę spadku  $n$  obszar WSS i obszar martwej strefy przesuują się w kierunku mniejszych wartości  $\Phi$ .

Dla  $n \leq -1$  zanika obszar charakterystyczny dla małych wartości  $\Phi$ , w którym występuje pojedynczy stabilny stan stacjonarny – od razu pojawiają się WSS. W tym zakresie  $\Phi_c = 0$ , co można łatwo sprawdzić obliczając odpowiednią granicę równ. (6) lub równ. (8). Te równania określają rozwiązania stabilne i niestabilne (tak jak poprzednio równ. (4)). Trzeciego rozwiązania, gdy  $\eta \rightarrow \infty$  dla dowolnego  $\Phi$  (nie nanieśiono na rys. 1), dostarcza interpretacja wyniku z analizy równ. (14) i (15), a mianowicie cała ilość substratu natychmiast przereagowuje na powierzchni ziarna katalizatora, nie dyfundując do jego wnętrza. Odpowiada to sytuacji, gdy stężenie jest równe zeru w całym ziarnie katalizatora, a jedynie na jego powierzchni jest równe 1 (czyli zachodzi reakcja powierzchniowa). W miarę spadku  $n$  obszar WSS zmniejsza się (dla  $n \rightarrow -\infty$  zanika).

### Wnioski

Na podstawie rozwiązań analitycznych, a więc pozbawionych ewentualnych błędów numerycznych, dowiedziono współlistnienia martwych stref i WSS w pewnym zakresie zmian parametrów modelu, przy czym początek strefy WSS odpowiada wartości  $\Phi_c$ .

Dowiedziano, że dla  $n \leq -1$  martwa strefa rozciąga się na całe ziarno, a reakcja chemiczna biegnie tylko na jego powierzchni choć możliwe są też, w ograniczonym i malejącym wraz z  $n$  zakresie zmian modułu Thielego, rozwiązania bez martwej strefy.

Pokazano również, że w obszarze rozwiązań wielokrotnych zawsze jedno z rozwiązań stabilnych otrzymuje się uwzględniając martwą strefę.

### LITERATURA

- Aris, R., 1975. *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts. Vol. I. The Theory of the steady state.* Clarendon Press. Oxford.
- Garcia-Ochoa F., Romero A., 1988. The dead zone in a catalyst particle for fractional-order reactions. *AIChE J.*, **34**, 1916-1918. DOI: 10.1002/aic.690341120
- Hu R., Balakotaiah V., Luss D., 1985a. Multiplicity features of porous catalytic pellets: I. Single zeroth-order reaction case. *Chem. Eng. Sci.*, **40**, nr 4, 589-599. DOI: 10.1016/0009-2509(85)80003-8
- Hu R., Balakotaiah V., Luss D., 1985b. Multiplicity features of porous catalytic pellets: II. Influence of reaction order and pellet geometry. *Chem. Eng. Sci.*, **40**, nr 4, 599-610. DOI: 10.1016/0009-2509(85)80004-X
- Król G., Szukiewicz M., 2013. Warunki formowania się martwej strefy i jej wielkość dla ziarna katalizatora o kształcie płyty płaskiej. *Inż. Ap. Chem.*, **52**, nr 4, 347-348
- Magyari E., 2008. Exact analytical solution of a nonlinear reaction-diffusion model in porous catalysts. *Chem. Eng. J.*, **143**, 167-171. DOI: 10.1016/j.cej.2008.03.018
- Temkin. M. I., 1982. Fractional-order reaction in a spherical porous catalyst particle. *Kinetics and Catalysis Kinetika i Kataliz*, **22**, 844-849 (in Russian)
- York R.L., Bratlie K.M., Hile R.L., Jang L.K., 2011. Dead zones in porous catalysts: Concentration profiles and efficiency factors. *Catalysis Today*, **160**, 204-212. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.06.022